

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-163209

(43)Date of publication of application : 27.06.1989

(51)Int.Cl.

C08F287/00
// (C08F287/00
C08F220:18)

(21)Application number : 62-321104

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 18.12.1987

(72)Inventor : ASAKAWA TSUGIO
OMURA KATSURO
NAGAI HISAO

(54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin having excellent transparency, weather resistance and impact resistance, by subjecting monomers consisting of a (meth) acrylic acid ester and another vinyl monomer to graft copolymerization in the presence of a specific rubber-like polymer.

CONSTITUTION: (B) Monomers consisting of a (meth)acrylic acid ester (preferably methyl acrylate) having $\geq 50^{\circ}\text{C}$ glass transition temperature in formation of a homopolymer and another vinyl monomer (e.g., acrylonitrile) copolymerizable with the (meth)acrylic acid ester are subjected to graft copolymerization in the presence of (A) a rubber-like polymer prepared by hydrogenating a block copolymer consisting of an aromatic vinyl compound (preferably styrene) and a conjugated diene compound (preferably butadiene or isoprene) to give the aimed resin. Preferably the composition of the monomers B is selected in such a way that the difference between the refractive index of the polymer A and that of a polymer obtained by polymerizing only the monomer mixture B is ≤ 0.01 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-163209

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 F 287/00
// (C 08 F 287/00
220:18)

識別記号
MQX

庁内整理番号
7731-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)6月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭62-321104

⑰ 出 願 昭62(1987)12月18日

⑱ 発 明 者 浅 川 次 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 発 明 者 大 村 勝 郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑳ 発 明 者 永 井 久 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
㉒ 代 理 人 弁理士 奥山 尚男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体を水素添加したゴム状重合体(a)の存在下に、単独重合体にしたときのガラス転移温度が50℃以上である(メタ)アクリル酸エステルおよびこれと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体(b)をグラフト共重合することを特徴とする熱可塑性樹脂の製造方法。

(2) ゴム状重合体(a)の屈折率と、単量体混合物(b)のみを重合してなる重合体の屈折率との差が0.01以下となるように単量体(b)の組成を選択することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

(3) (a)成分の使用量が、(a)と(b)の合計量に対し5～35重量%であり、(b)成分中の上記(メタ)アクリル酸エステルの使用量が30～98重量%である特許請求の範囲第(1)項記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は優れた透明性、耐候性、耐衝撃性を有する熱可塑性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体を水素添加したゴム状重合体の存在下に、(メタ)アクリル酸エステルおよびこれと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体を、上記ゴム状重合体と実質的に等しい屈折率を有する重合体となるようその組成を選択し、グラフト重合することを特徴とする熱可塑性樹脂の製造方法に関する。

b. 従来の技術

一般に、ポリメタクリル酸メチル樹脂またはメタクリル酸メチルを主成分とした樹脂は、透明性、光沢、耐候性などの優れた特性から、自動車部品、電気関係部品、ディスプレイなどの広い分野で使用されているが、衝撃強度が低いという欠点がある。この衝撃強度を改良する方法として、ポリブタジエンなどのジエン系ゴムの存在下にメタクリル酸メチル、

スチレンおよびアクリロニトリルなどからなるビニル系単量体混合物を、ジエン系ゴムの屈折率とビニル系単量体混合物を単独で重合して得られる重合体の屈折率が実質的に一致するようにビニル系単量体混合物の組成を選択して重合する方法が知られている。例えば該方法によって得られたメタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂やメタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂などが種々の分野に使用されている。しかしこれら樹脂は、分子主鎖に不飽和二重結合を含有するため、紫外線や空気中の酸素によって劣化し、変色や耐衝撃性の低下など、いわゆる耐候性が悪いという致命的な欠点がある。

この耐候性を改良する方法として、ジエン系ゴムの代わりに、分子主鎖が実質的に飽和なゴム状重合体を用い、これに種々のビニル系単量体をグラフト重合する方法が提案されている。しかしながらこのゴム状重合体は、ジエン系ゴムのように二重結合をもたず、ラジカル活性が低いため、ビニル単量体がグラフト重合せずに単にゴム状重合体とビニル重合

体樹脂とのブレンド物になることが多い。このため得られた樹脂は、射出成形した場合、表面にムラが見られ、光沢や透明性も著しく低く、また耐衝撃性、引張り強度などの諸特性も悪いという欠点がある。

c. 本発明が解決しようとする問題点

こうした問題点に関し、本発明者らは鋭意検討した結果、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体を水素添加したゴム状重合体の存在下に、(メタ)アクリル酸エステルを主成分として含有し、かつ特定の条件を満足するビニル系単量体をグラフト重合することにより、上記目的に十分合致した熱可塑性樹脂が得られることを見出し、本発明に到達した。

d. 問題点を解決する手段

すなわち本発明は、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体を水素添加したゴム状重合体(a)の存在下に、単独重合体にしたときのガラス転移温度が50℃以上である(メタ)アクリル酸エステルおよびこれと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体(b)をグラフト共重合するこ

とを特徴とする熱可塑性樹脂の製造方法を提供するものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で使用される芳香族ビニル化合物と共役ジエンからなるブロック共重合体の水素添加物としては、例えばスチレンとブタジエンのブロック共重合体に代表されるブロック共重合体に水素添加し、これを共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合を飽和させオレフィン性重合体に変換させたものである。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどがあり、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどがあり、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。

芳香族ビニルと共役ジエンの割合は、特に規定するものではないが、樹脂とした場合の耐衝撃性を維持するためには、芳香族ビニル/共役ジエンは5~60/95~40重量%が好ましく、特に好ましくは10~

50/90~50である。

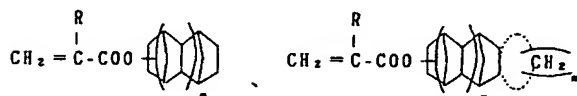
このブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの組合せのいずれでもよく、さらにブロック構造としてはジブロック、トリブロック、またはマルチブロックおよびこれらの組合せのいずれでも良い。またこれらブロック共重合体の水蒸気添加率は、50%以上が必要であり、好ましくは65%以上、特に好ましくは80%以上である。50%以下であると、耐候性を低下させる傾向にあるので好ましくない。

これら水添ブロック共重合体の製造方法は、一般的な方法を用いることができる。代表的な方法としては、例えば特公昭42-8704号、同43-6636号などの公報に記載された方法がある。このような水素添加ブロック共重合体としては、市販のポリマーであるKRATON-G(シェルケミカル社製商品名)等を使用できる。

本発明において、水素添加ブロック共重合体ゴムにグラフト重合するビニル単量体は、(メタ)アクリル酸エステルおよびこれと共重合可能な他の単量

体を併用することが必要である。

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、それ単独で重合体にしたとき、その重合体のガラス転移温度(示差走査熱量計(DSC)で測定)が50℃以上であるもので、アルキルとして炭素数1~10のものが好ましく、さらに好ましくは1~6、特に好ましくは1~4のものである。メタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの中ではメタクリル酸エステルの方が好ましい。これらの例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒューブチルシクロヘキシル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、次式で示される(メタ)アクリルエステル



(nは0~3、Rは水素またはアルキル基、mは3~4)

(メタ)アクリル酸エステルと上記共重合可能な単量体とを使用するにあたっては、ゴム状重合体(a)の屈折率と単量体混合物(b)の屈折率との差が0.01以下、好ましくは0.005以下となるように単量体混合物の組成を適宜選択してグラフト重合を行うのが好ましい。ここで両者の屈折率差が0.01を超える場合には、熱可塑性樹脂の透明性が低下する。なお単量体混合物(b)のみからなるマトリックス樹脂の屈折率は、理論式から計算または予めその組成からなる単量体混合物を重合して得た樹脂の屈折率を測定することにより知ることができる。

(メタ)アクリル酸エステルと他のビニル単量体との使用割合は特に制限はなく、ゴム状重合体(a)の屈折率に応じて適宜決めることができるが、好ましくは30~98/70~2重量%であり、さらに好ましくは50~95/50~5重量%であり、特に好ましくは60~90/40~10重量%である。

本発明の熱可塑性樹脂を製造する際のゴム状重合体(a)の含有量は、目的に応じて任意に選ぶことができるが、樹脂の耐衝撃性、成形性や透明性を満足す

などが挙げられ、これらの1種以上が使用できる。これらの中ではメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルが好ましく、さらに好ましいのはメタクリル酸メチルである。

共重合可能な他のビニル単量体としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシルなどの前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルで使用した以外の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのα、β不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などが挙げられる。

るために、その範囲は5~35重量%、好ましくは10~30重量%である。ゴム含有量が5重量%未満では耐衝撃性の不十分な樹脂しか得られず、また35重量%を超えると表面硬度の成形性が低下するため好ましくない。したがって、マトリックス樹脂となる単量体混合物(b)は残部の含有量となる。

本発明の熱可塑性樹脂を製造するための重合方法としては、溶液重合、懸濁重合、塊状重合および乳化重合など公知の方法が採用できるが、なかでも溶液重合および懸濁重合が好ましい。

かくして得られる本発明の熱可塑性樹脂は、透明性、耐候性、耐衝撃性が優れており、これら特性を生かした種々の用途に広く利用することができる。

またこの熱可塑性樹脂は、目的に応じてメタクリル酸エステル重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体など他の重合体と配合することができる。ただし配合する他の重合体は、本発明で得られる熱可塑性樹脂とその屈折率差が0.01以下、好ましくは0.005以下の範囲にあるものが好ましく、

この条件を満足しない場合には、透明な組成物を得ることができない。

なお、本発明の熱可塑性樹脂およびこれを用いた組成物に対し、ヒンダートフェノール系、リン系、および硫黄系などの酸化防止剤や、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、補強剤など通常用いられる添加剤を、その透明性を阻害しない範囲で添加することができる。

e. 実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、例文中の「部」「%」はすべて重量基準である。

なお各種物性試験法は、下記要領に従って測定した。

- (1) 屈折率：アッペ屈折計により25℃で測定した。
- (2) アイゾット衝撃強度：ASTM D-256
(断面 $\frac{1}{4} \times \frac{1}{4}$ インチ、ノッチ付き)
- (3) 全光線透過率、曇価：ASTM D-1003
(3.2 mm厚)
- (4) 耐候性：カーボンアークを光源とするサンシャインウェザオメーターに1000時間曝露し、アイゾ

た。

上記方法で得たグラフト共重合体ペレットを射出成形機にて試験片を成形し、物性を測定した。結果を表-1に示した。

実施例-2

屈折率1.5105の水素添加ブロック共重合体KRATON G-1701X(シェルケミカル社製 SEP)15部、スチレン12.8部、メタクリル酸メチル72.2部とし、実施例-1と同様の方法で重合反応を行った。重合転化率が70%に達した時点で重合を停止したのち、実施例-1と同様の方法で後処理し、グラフト共重合体を得た。得られたグラフト共重合体のゴム含有量は20%であり、単量体混合のみからなる共重合樹脂の屈折率は1.5113であった。

このグラフト共重合体を射出成形し、物性測定した結果を表-1に示した。

実施例-3

実施例-2における単量体組成をスチレン12部、メタクリル酸メチル68部、アクリロニトリル5部とした以外は同様の方法で重合、後処理し、評価した。

ット衝撃強度を測定。ブラックパネル温度 63 ± 3 ℃、水のシャワリングは2時間毎に18分とした。

実施例-1

バドル型攪拌装置を備えた内容積10ℓのステンレス製オートクレーブに、予め均一溶液にした屈折率1.507の水素添加ブロック共重合体KRATON G-1650(シェルケミカル社製 SEBS)10部、スチレン10.8部、トルエン100部、 α -ブチルメルカプタン0.1部を仕込み、攪拌しながら昇温し、50℃にてメタクリル酸メチル79.2部、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.5部を添加した。系内を窒素置換したのち、さらに90℃まで昇温し、この温度で重合転化率が74%になるまで攪拌下で重合を継続した。重合転化率が74%に達した時点で重合を停止し、老化防止剤を加えたのち、オートクレーブより取り出し、水蒸気蒸留により未反応単量体、溶媒を除去した。この物を細かく粉碎し乾燥したのち、 $\phi 40$ mmのペント付押出機にてペレット化した。得られたグラフト共重合体のゴム含有量は13%であり、単量体混合物のみからなる共重合樹脂の屈折率は1.5068であっ

結果を表-1に示した。

なお単量体混合物のみからなる共重合樹脂の屈折率は、1.5122であった。

実施例-4

バドル型攪拌装置を備えた内容積30ℓのステンレス製オートクレーブ2基を連結した重合反応装置を用いて下記条件にて重合を実施した。

	第1基反応器	第2基反応器
KRATON G-1650	20(部)	—
スチレン	12	—
メタクリル酸メチル	68	—
トルエン	100	—
α -ブチルメルカプタン	0.1	—
α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	0.5	—
重合温度	90	90
重合転化率	50	75
平均滞留時間	3	3

反応器への供給は反応器下部より行い、上部からオーバーフローする形で2基連結した。第2反応器からオーバーフローした重合溶液は一旦タンクに保持したのち、直接65mmφベント付押出機に導入し、揮発成分を分離除去し、ペレット化した。

得られたグラフト共重合体のゴム含有量は24.8部であり、単量体混合物のみからなる共重合樹脂の屈折率は1.5066であった。

このグラフト共重合体を射出成形し、物性測定した結果を表-1に示した。

比較例-1

(ゴム状重合体の製造)

パドル型攪拌装置を備えた内容積100ℓのステンレス製オートクレーブにステアリン酸カリウム0.2部、ラウリン酸カリウム1.5部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.1部、水酸化カリウム0.1部、塩化カリウム1.5部を含むイオン交換水90部を仕込み、次にアクリル酸n-ブチル70部、スチレン30部を添加した。窒素雰囲気下で90rpmの攪拌下に昇温し45℃に達した時点で過硫酸カリウムを添加し、

た屈折率1.512のアクリル酸n-ブチル-1, 3-ブタジエンスチレン共重合弾性体を使用した。

これ以外は実施例-2と同様の方法で重合、後処理し、評価した。結果を表-1に示した。

比較例-3

実施例-1における単量体組成をスチレン22.5部、メタクリル酸メチル67.5部とした以外は同様の方法で重合、後処理し、評価した。結果を表-1に示した。

なお単量体混合物のみからなる共重合樹脂の屈折率は、1.5196であった。

比較例-4

実施例-2における単量体組成をスチレン34部、メタクリル酸メチル51部とした以外は同様の方法で重合、後処理し、評価した。結果を表-1に示した。

なお単量体混合のみからなる共重合樹脂の屈折率は、1.534であった。

比較例-5

実施例-1における単量体組成をスチレン54部、アクリロニトリル36部とした以外は同様の方法で重

以後45℃一定に保つように制御しながら重合反応を行い、重合率が90%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミン0.1部を添加して反応を停止させ、水蒸気蒸留により未反応モノマーを実質的に除去し、ゴム状重合体ラテックスを得た。

この重合体ラテックスをアクコールで沈澱、精製したのち乾燥を行い、ゴム状重合体を得た。

(グラフト共重合体の製造)

水素添加ブロック共重合体に代え、上記方法で得た屈折率1.507のアクリル酸n-ブチル-スチレン共重合弾性体を使用した。これ以外は実施例-1と同様の方法で重合、後処理し、評価した。結果を表-1に示した。

比較例-2

(ゴム状重合体の製造)

比較例-1における単量体組成をアクリル酸n-ブチル50部、1, 3-ブタジエン30部、スチレン20部とした以外は同様の方法でゴム状重合体を得た。

(グラフト共重合体の製造)

水素添加ブロック共重合体に代え、上記方法で得

合、後処理し評価した。結果を表-1に示した。

なお単量体混合物のみからなる共重合樹脂の屈折率は1.5628であった。

比較例-6

ベースゴムを屈折率1.4855のエチレン-プロピレン共重合ゴムJSR EP01P 10部、メタクリル酸メチル81部、アクリル酸メチル9部とした以外は実施例-1と同様の方法で重合、後処理し評価した。結果を表-1に示した。

なお単量体混合物のみからなる共重合樹脂の屈折率は1.4887であった。

表 1

項目 例	ベースゴム				グラフトモノマー					実 量 グ ム 量 (%)	グ ム と グ ラ フ ト 単 位 の 屈 折 率 差	アイゾット 衝撃強度 kg. cm/cm	透 明 性		耐 候 性
	ゴム名	ゴム種	ゴム量 (%)	屈 折 率 (n_D^{25})	MMA ⁽¹⁾ (%)	ST ⁽²⁾ (%)	AN ⁽³⁾ (%)	重合転化率 (%)	屈 折 率 (n_D^{25})				全光線透過率 (%)	価 値 (%)	耐候性の 保持率 (%)
実施例 1	KRATON G-1650	SEBS	10	1.507	79.2	10.8		74	1.5068	13	0.0002	7.0	85	6	90
	2 KRATON G-1701X	SEP	15	1.5105	72.2	12.8		70	1.5112	20	0.0007	9.5	83	7	84
	3	1	1	1	68	12		70	1.5117	20	0.0012	10.2	82	8	86
	4 KRATON G-1650	SEBS	20	1.507	68	12	5	75	1.5065	24.8	0.0005	15.1	81	9	83
比較例 1	7798系ゴム	n-BA ⁽⁴⁾ -ST	10	1.507	79.2	10.8		74	1.5068	13	0.0002	2.6	82	13	92
	2	1	n-BA -ST-80 ⁽⁵⁾	15	1.512	72.2	12.8	70	1.5112	20	0.0008	11.7	82	8	34
	3 KRATON G-1650	SEBS	10	1.507	67.5	22.5		74	1.5196	13	0.0126	7.3	72	35	86
	4 KRATON G-1701X	SEP	15	1.5105	51	34		70	1.534	20	0.0235	9.7	43	90	80
	5 KRATON G-1650	SEBS	10	1.507		54	36	74	1.5628	13	0.0558	13.6	39	84	80
	6 JSR EPOLP	EPR	10	1.4855	81		MA 9	74	1.4887	13	0.0032	3.4	74	26	86

(1) MMA:メタクリル酸メチル

(2) ST:スチレン

(3) AN:アクリロニトリル

(4) n-BA:アクリル酸n-ブチル

(5) 80:1, 3-ブタジエン

表-1に示す結果からみて、実施例-1~4まではSEBS、SEPなど水添ブロック共重合体を用いることで透明性、耐候性、耐衝撃性の優れた熱可塑性樹脂が得られることが分かる。

比較例-1では、分子主鎖が飽和なゴム状重合体使用の場合は耐衝撃性が著しく低いことが分かる。

比較例-2では、ゴム状重合体の分子主鎖に二重結合を導入することにより耐衝撃性は発現するが、耐候性が悪くなることが分かる。

また比較例-3、4によれば、ゴム状重合体の屈折率とグラフト共重合する単量体混合物のみからなる共重合樹脂の屈折率の差が0.01を越えると、透明性が悪くなることがわかる。

f. 発明の効果

以上から明らかなごとく、本発明によれば、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体を水素添加したゴム状重合体の存在下に、メタクリル酸メチルおよびこれと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物を、該ゴム状重合体と実質的に等しい屈折率を有する重合体となる

よう組成を選択しグラフト重合することにより、透明性、耐衝撃性、耐候性の優れた熱可塑性樹脂が得られる。

本発明で得られた熱可塑性樹脂は、各種透明成形品にできるほか、黒色や各種の色に着色して深みのある鮮明な色彩の成形品とすることができる。かかる熱可塑性樹脂の用途としては、各種家庭電化製品、自動車部品、家庭用品その他各種工業材料の他、レンズや光ディスクなどの光学材料にも有用である。

特 許 出 願 人

日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士

奥 山 尚 男



(ほか2名)